

19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

12 Offenlegungsschrift
10 DE 198 02 490 A 1

51 Int. Cl.⁶:
H 01 M 8/04

21 Aktenzeichen: 198 02 490.8
22 Anmeldetag: 23. 1. 98
43 Offenlegungstag: 29. 7. 99

DE 198 02 490 A 1

71 Anmelder:
DBB Fuel Cell Engines GmbH, 73230 Kirchheim, DE;
Ballard Power Systems Inc., Burnaby, British
Columbia, CA

74 Vertreter:
Pat.-Assessoren G. Bauer, T. Dahmen, F. Pöpel, K.
Weiß, W. Wittner, 70327 Stuttgart

72 Erfinder:
Sausen, Eckhard, Dr., 73635 Rudersberg, DE;
Rennefeld, Alfons, Dipl.-Ing., 70327 Stuttgart, DE;
Gaulhofer, Andreas, Dipl.-Ing., 88682 Salem, DE

56 Entgegenhaltungen:
DE 16 71 955 B2
R.Christen: "Grundlagen der organischen Chemie",
1.Aufl. (1970), Verlag Sauerländer Aarau, Dieder-
weg, Salle Frankfurt am Main, S.74-Tabelle 2.2;

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

54 Kühlmittel für Brennstoffzellen

57 Die Erfindung betrifft eine frostgeschützte Brennstoff-
zelle. Erfindungsgemäß wird vorgeschlagen, als Kühlmit-
tel ein Paraffin der allgemeinen Formel C_nH_{2n+2} mit $n > 3$
oder eine Mischung solcher Paraffine zu verwenden.
Durch die Verwendung eines solchen Kühlmittels kann
der Einsatz von mobilen Brennstoffzellenanlagen bei Um-
gebungstemperaturen von bis zu -35°C sichergestellt
werden, ohne dadurch die Funktion der Brennstoffzellen-
anlage zu beeinträchtigen.

DE 198 02 490 A 1

Die Erfindung betrifft eine Brennstoffzelle mit einem frostgeschützten Kühlmittelkreislauf

Im mobilen Einsatz müssen Brennstoffzellenanlagen auch bei niedrigen Umgebungstemperaturen von bis zu -35°C gelagert und betrieben werden können. Reinstwasser, das üblicherweise als Kühlmittel und gleichzeitig zur Befeuchtung der Reaktionsgase verwendet wird, besitzt jedoch keine Frostschutzeigenschaften. Wird eine solche Anlage mit Reinstwasser als Kühlmittel bei niedrigen Außentemperaturen gelagert oder betrieben, so muß der Kühlkreislauf mit Fremdenergie, beispielsweise einer elektrischen Zusatzheizung beheizt werden.

Wird die Kühl- beziehungsweise Befeuchtungsfunktion getrennt, so kann als Kühlmittel auch eine Glykol-Wassermischung verwendet werden. Eine solche Glykol-Wassermischung, die beispielsweise auch in Fahrzeugkühlungen eingesetzt wird, weist die gewünschten Frostschutzeigenschaften auf. Eine Brennstoffzellenanlage mit einer Glykol-Wassermischung als Kühlmittel und einer elektrischen Zusatzheizung ist beispielsweise aus der deutschen Auslegeschrift DE 16 71 955 B2 bekannt.

Die Verwendung von nicht inhibiertem Glykol/Wassergemischen weist den Nachteil auf, daß keinerlei Korrosionsschutz gegenüber den Metallen des Fahrzeug-Kühlsystems vorhanden ist. Wird eine Mischung mit Korrosions-Inhibitoren verwendet, steigt die elektrische Leitfähigkeit des resultierenden Kühlmittels auf Werte an, die einen Betrieb in einem Brennstoffzellensystem verbieten.

Es ist die Aufgabe der Erfindung eine Brennstoffzellenanlage mit verbesserten Frostschutzeigenschaften zu schaffen.

Die Aufgabe wird durch den kennzeichnenden Teil des Patentanspruchs 1 gelöst.

Das beanspruchte Kühlmittel weist für den gewünschten Einsatzzweck in Brennstoffzellenanlagen viele positive Eigenschaften auf, insbesondere hervorragende Frostsicherheit, niedrige Viskosität, extrem niedrige elektrische Leitfähigkeit, niedrige Korrosivität, hohe chemische Stabilität, hohes Potential für Lebensdauerbefüllung, kompatibel zur Brennstoffzelle, hoher Flammpunkt und gute Recycelfähigkeit.

Weitere Vorteile gehen aus den Unteransprüchen und der Beschreibung hervor. Die Erfindung ist im folgenden anhand einer Zeichnung näher erläutert, wobei

Fig. 1 eine Prinzipdarstellung eines Kühlmittelkreislaufs einer Brennstoffzellenanlage und

Fig. 2 U/I-Kennlinien einer Brennstoffzelle mit herkömmlicher beziehungsweise erfindungsgemäßem Kühlmittel in vergleichender Darstellung zeigt.

Bei der in Fig. 1 insgesamt mit 1 gekennzeichneten Brennstoffzelle handelt es sich vorzugsweise um eine Brennstoffzelle mit protonenleitender Elektrolytmembran, einer sogenannten PEM-Brennstoffzelle 1. Die Erfindung soll sich jedoch nicht nur auf dieses bevorzugte Ausführungsbeispiel beschränken. Der Aufbau und die Funktion einer Brennstoffzelle 1 ist dem Fachmann wohl bekannt und wird daher im folgenden nur noch kurz anhand einer PEM-Brennstoffzelle beschrieben. Die Brennstoffzelle 1 weist zwei durch die protonenleitende Elektrolytmembran getrennte Gasräume auf, wobei dem Anodenraum ein Brennstoff, vorzugsweise Wasserstoff und dem Kathodenraum ein Oxidationsmittel, vorzugsweise Luft oder reiner Sauerstoff zugeführt wird. Der Wasserstoff gibt beim Kontakt mit der mit einem geeigneten Katalysatormaterial beschichteten Membran ein Elektron ab. Das verbleibende Proton wandert durch die Membran und verbindet sich dort unter Aufnahme eines Elektrons mit dem Sauerstoff zu Wasser. Durch diese

Reaktionen entsteht an der Anode ein Elektronenüberschuß, an der Kathode ein Elektronenmangel, so daß durch Anlegen einer externen Last ein Strom zwischen Anode und Kathode fließt. Neben der Erzeugung von elektrischem Strom entsteht bei diesen Reaktionen jedoch auch Wärmeenergie, die zur Erhaltung eines gewünschten Temperaturniveaus über ein Kühlmittel abgeführt werden muß. Für das Kühlmittel werden in der Brennstoffzelle 1 vorzugsweise separate Kühlräume oder Kühlkanäle vorgesehen. Alternativ kann das Kühlmittel aber auch einem der beiden Gasströme zugeführt werden.

Das Kühlmittel wird nach dem Durchströmen der Brennstoffzelle 1 über eine Kühlleitung 2 einem Wärmetauscher 3 zugeführt. Dort wird das Kühlmittel abgekühlt und über eine Rückführleitung 4 der Brennstoffzelle 1 wieder zugeführt. In der Kühlleitung 2 ist eine Kühlmittelpumpe 5 vorgesehen. Um die Temperatur in der Brennstoffzelle 1 auf einem vorgegebenem Temperaturniveau zu halten, ist außerdem parallel zum Wärmetauscher 3 eine Bypassleitung 6 angeordnet. Über ein an der Abzweigung der Bypassleitung 6 von der Kühlleitung 2 angeordnetes Thermostatventil 7 kann somit die Kühlmittelmenge, die durch den Wärmetauscher 3 beziehungsweise parallel zum Wärmetauscher 3 geführt wird, in Abhängigkeit von der Kühlmitteltemperatur eingestellt und dadurch die Kühlmitteltemperatur auf einen vorgegebenen Wert geregelt werden.

Als Kühlmittel wird erfindungsgemäß eine im Prinzip bekannte Mischung von Paraffinen der allgemeinen Formel $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ mit $n > 3$ verwendet. Grundsätzlich sind aber auch Reinstoffe dieser Paraffine möglich, soweit die Schmelzpunkte niedrig genug liegen. Bevorzugt werden Mischungen von ISO-Paraffinen der verschiedensten Verzweigungsstrukturen, jedoch gleicher Bruttoformel, im Bereich von $10 < n <= 20$ eingesetzt. Grundsätzlich sind auch Stoffe im beanspruchten Bereich geeignet, die bei Betriebstemperatur einen nicht vernachlässigbaren Dampfdruck aufweisen. In diesem Zusammenhang muß jedoch die Brennstoffzellenanlage auf das Prinzip der Verdampfungskühlung umgestellt werden.

Im Vergleich zu üblicherweise verwendeten Kühlmitteln, wie Wasser oder wäßrige Lösungen von vicinalen Dialkoholen (Glykol), liegen Wärmeleitfähigkeit und Wärmekapazität bei den erfindungsgemäß vorgeschlagenen Kühlmitteln niedrig. Um so überraschender ist die gute Eignung der erfindungsgemäß vorgeschlagenen Kühlmitteln für die Verwendung in mobilen Brennstoffzellenanlagen, beispielsweise in Fahrzeugen. Dies steht mit folgenden günstigen Eigenschaften des erfindungsgemäß vorgeschlagenen Kühlmitteln im Zusammenhang, nämlich hervorragende Frostsicherheit, niedrige Viskosität, extrem niedrige elektrische Leitfähigkeit, niedrige Korrosivität, hohe chemische Stabilität, hohes Potential für Lebensdauerbefüllung, Kompatibel zur Brennstoffzelle, hoher Flammpunkt und gute Recycelfähigkeit.

Ein Ausführungsbeispiel eines erfindungsgemäßen Kühlmittels ist ein handelsübliches Poly- α -Olefin der Firma Pentosin aus Wedel/Holstein mit der Produktbezeichnung RM-301AA®. Hierbei handelt es sich um eine $\text{C}_{20}\text{H}_{42}$ -Isomerenmischung, rein paraffinisch, mit einem Pour Point von -69°C und einem Siedebereich von $> 300^{\circ}\text{C}$.

Versuchsergebnisse, beispielsweise mit dem genannten RM-301AA® als Kühlmittel für Niedertemperatur-Brennstoffzellen, bestätigen eine uneingeschränkte Betriebsfähigkeit der Brennstoffzelle im Vergleich zu einem Betrieb mit Reinstwasser als Kühlmittel. Sowohl die Brennstoffzelle als auch das Kühlmittel verhalten sich im kombinierten Einsatz langfristig stabil im Sinne der Anforderungen für den mobilen Einsatz.

Die Fig. 2 zeigt Versuchsergebnisse einer Brennstoffzellen im Betrieb mit Reinstwasser und RM-301AA® unter gleichen Betriebsbedingungen in vergleichender Auftragung. Aufgetragen sind normierte U/I-Kennlinien beim Betrieb mit Reinstwasser nach 24 beziehungsweise 1075 Stunden und beim Betrieb mit RM-301AA® als Kühlmittel nach 44 beziehungsweise 525 Stunden. Die Ergebnisse zeigen deutlich, daß die Leistungsdaten beim Betrieb mit RM-301AA® innerhalb der Streuung beim konventionellen Betrieb mit Reinstwasser liegen und daß dieses erfindungsgemäße Kühlmittel somit uneingeschränkt einsatzfähig ist.

Wird in der PEM-Brennstoffzelle 1 eine Membran verwendet, die nur bei ausreichender Befeuchtung einsatzfähig bleibt, so wird üblicherweise die Aufgabe der Gasbefeuchtung bzw. Befeuchtung der Membran-Elektroden-Einheit ebenfalls von Reinstwasser übernommen. Bei Verwendung des erfindungsgemäßen Kühlmittels kann die Gasbefeuchtung weiterhin durch Reinstwasser sichergestellt werden. Durch die Entkopplung vom Kühlkreislauf kann die erforderliche Menge jedoch deutlich reduziert werden. Mit entsprechender Isolierung kann somit die Restmenge an Reinstwasser auf Temperaturen über dem Gefrierpunkt gehalten werden.

Patentansprüche

1. Brennstoffzelle mit einem frostgeschützten Kühlkreislauf, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Kühlmittel ein Paraffin der allgemeinen Formel C_nH_{2n+2} mit $n > 3$ oder eine Mischung solcher Paraffine verwendet wird.
2. Anordnung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Kühlmittel eine Mischung von ISO-Paraffinen unterschiedlicher Verzweigungsstrukturen, aber gleicher Bruttoformel mit $10 < n <= 20$ verwendet wird.
3. Anordnung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Kühlmittel einen Pour Point kleiner -35°C aufweist.
4. Anordnung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Kühlmittel eine rein paraffinische Isomerenmischung mit einem Pour Point $< -40^\circ\text{C}$ und einem Siedebeginn $> 250^\circ\text{C}$ verwendet wird.
5. Anordnung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß zur Durchströmung der Brennstoffzelle geeignete Kühlräume vorgesehen sind.
6. Vorrichtung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Kühlmittel durch einen der Gasräume der Brennstoffzelle geführt wird.
7. Vorrichtung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Brennstoffzelle eine Polymerelektrolytmembran aufweist.

Hierzu 2 Seite(n) Zeichnungen

- Leerseite -

Fig. 1

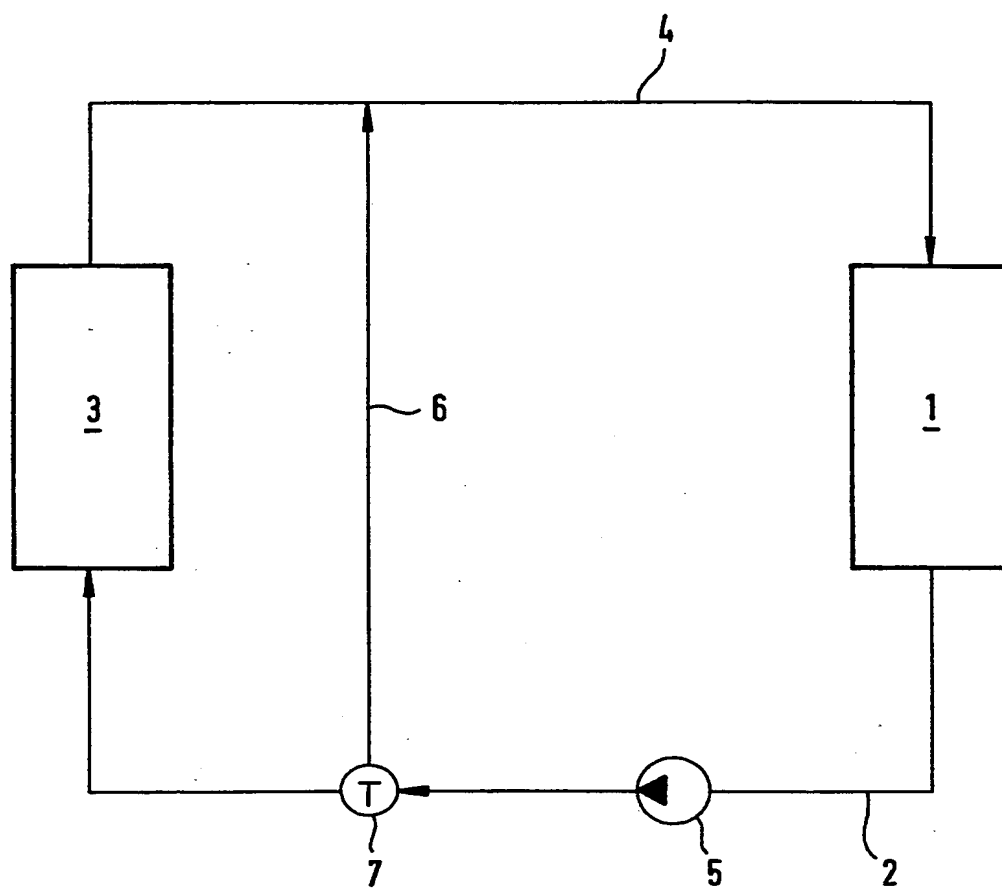
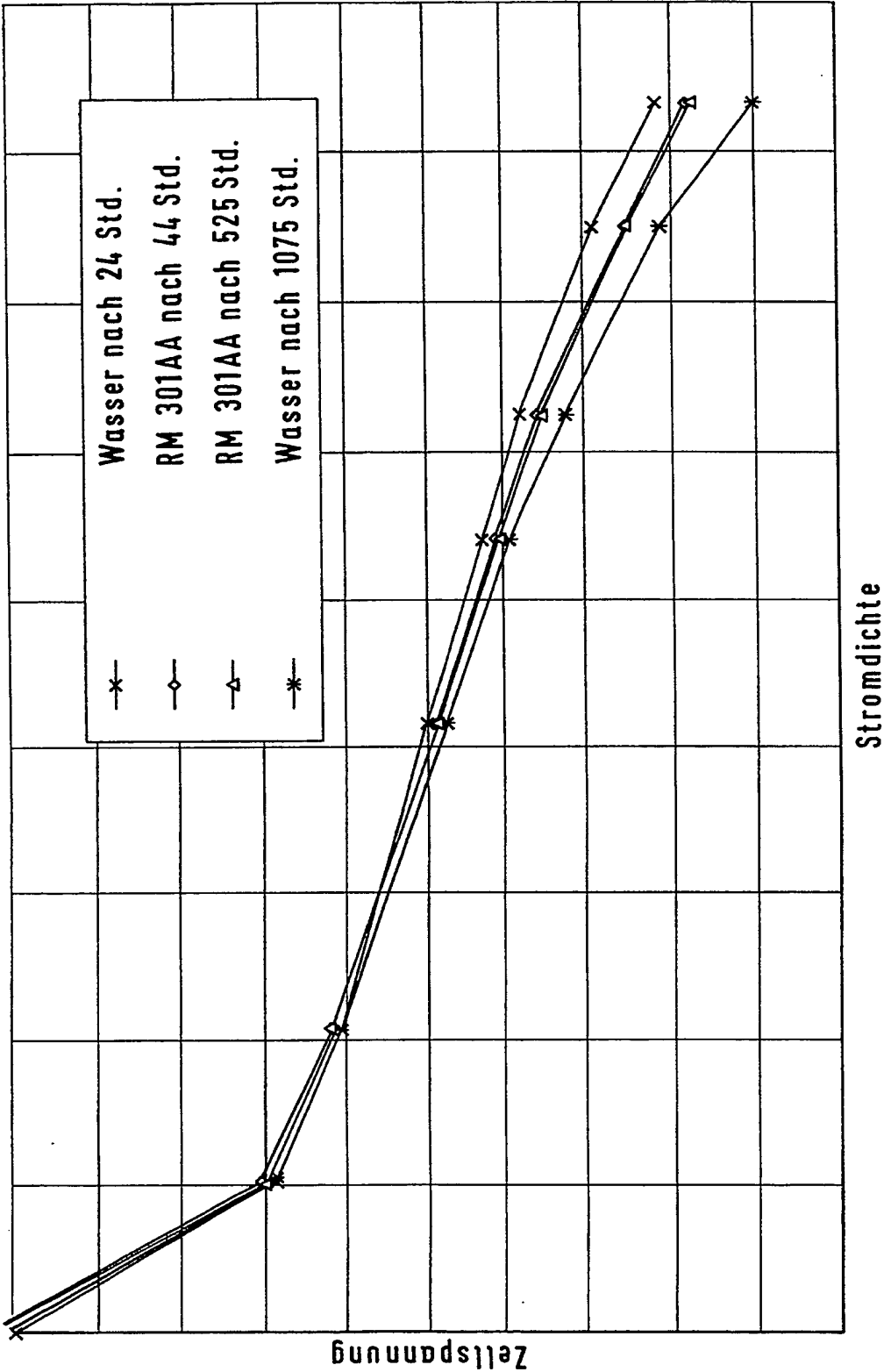


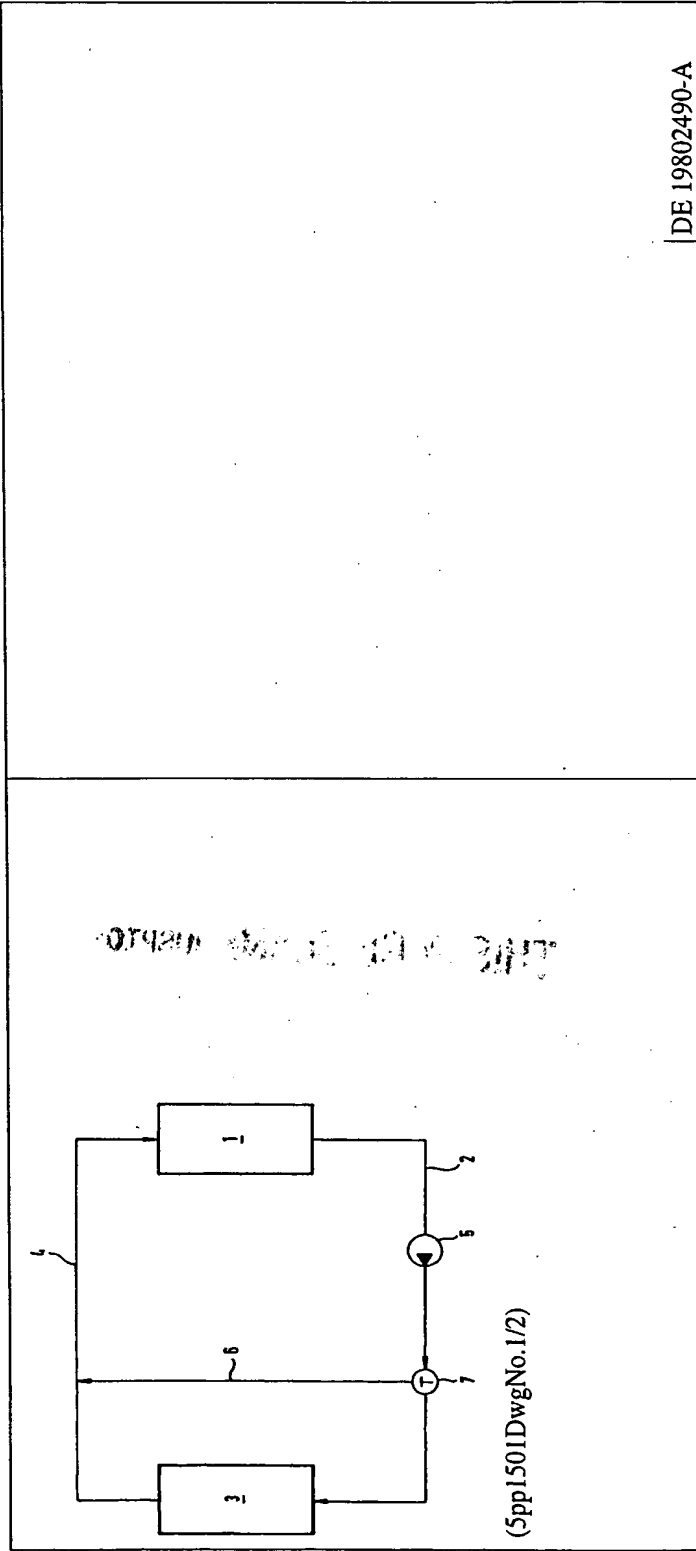
Fig. 2



<p>1999-420101/36 A85 L03 BALLARD POWER SYSTEMS INC 1998.01.23 1998-1002490(+1998DE-1002490) (1999.07.29) H01M 8/04</p> <p>Frost-protected fuel cell, e.g. polymer electrolyte membrane fuel cell for vehicles C1999-123646 Addnl. Data: SAUSEN E, RENNEFELD A, GAULHOFER A DBB FUEL CELL ENGINES GMBH (DBBF-)</p>	<p>BALL- 1998.01.23 *DE 19802490-A1</p>	<p>A(12-E6) L(3-E1D, 3-E4)</p>
<p>NOVELTY A fuel cell has a frost-protected cooling circuit which employs one or more greater than 3 carbon paraffins as coolant.</p> <p>DETAILED DESCRIPTION Preferred Features: The coolant comprises a mixture of 10-20 carbon isoparaffins with different branch structures or a pure paraffinic isomer mixture with a pour point of below -40°C and a boiling start of above 250°C.</p> <p>USE As e.g. a polymer electrolyte membrane (PEM) fuel cell for vehicles.</p>	<p>ADVANTAGE The coolant has excellent antifreeze properties, low viscosity, extremely low conductivity, low corrosivity, high chemical stability, high potential for lifetime filling, fuel cell compatibility, high flame point and good recyclability.</p> <p>DESCRIPTION OF DRAWING The drawing shows a schematic view of a fuel cell cooling circuit. Polymer electrolyte membrane fuel cell 1 Coolant feed/return lines 2, 4 Heat exchanger 3</p>	<p>DE 19802490-A+</p>

Sa

THIS PAGE BLANK (USPTO)



THIS PAGE BLANK (USPTO)